



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11327136 A**(43) Date of publication of application: **26 . 11 . 99**

(51) Int. Cl. **G03F 7/027**
G03F 7/027
G03F 7/032
H05K 3/28

(21) Application number: **10128760**(71) Applicant: **GOO CHEM IND CO LTD**(22) Date of filing: **12 . 05 . 98**(72) Inventor: **MORIGAKI TOSHIO**

(54) **PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND
 PHOTO-SOLDER RESIST INK FOR FABRICATING
 PRINTED CIRCUIT BOARD**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive resin composition capable of reducing problems concerning occupational safety and health, environmental pollution, fire prevention, etc., arising from volatilization of organic solvents in forming coating, useful as a solder resist ink, etc., soluble in water, and capable of being developed with water or a dilute alkaline aqueous solution, and having photocurable and thermosetting properties.

SOLUTION: This photosensitive resin composition

comprises: (A) a water-soluble photosensitive resin consisting of a polyvinyl alcohol polymer in which a styrylpyridinium group or a styrylquinolinium group is introduced, or a water-soluble photosensitive resin consisting of a polyvinyl alcohol polymer added with N-alkylol(meta)acrylamide; (B) a photosensitive prepolymer having both a carboxyl group and two or more ethyleny unsaturated group in a molecule; (C) an epoxy compound having two or more epoxy radicals in a single molecule; (D) a photoinitiator; and (E) water. This resin can be developed with water or a dilute alkaline aqueous solution.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-327136

(43)公開日 平成11年(1999)11月26日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
G 0 3 F 7/027	5 1 1	G 0 3 F 7/027 5 1 1
	5 0 2	5 0 2
7/032	5 0 1	7/032 5 0 1
H 0 5 K 3/28		H 0 5 K 3/28 C

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 16 頁)

(21)出願番号 特願平10-128760
 (22)出願日 平成10年(1998) 5 月12日

(71)出願人 000166683
 互応化学工業株式会社
 京都府宇治市伊勢田町井尻58番地
 (72)発明者 森垣 敏夫
 京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 互応化
 学工業株式会社内
 (74)代理人 弁理士 西川 恵清 (外1名)

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物及びプリント配線板製造用フォトリソレジストインク

(57)【要約】

【課題】 皮膜形成時の有機溶剤の揮発に起因する労働安全衛生、環境汚染、火災防止等の問題を低減することができ、ソルダーレジストインク等として有用で、水性化が可能であり、水又は希アルカリ水溶液で現像可能な光硬化性及び熱硬化性を有する感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ポリビニルアルコール系重合体にスチリルピリジニウム基もしくはスチリルキノリニウム基を導入してなる水溶性の感光性樹脂、又はポリビニルアルコール系重合体にN-アルキロール (メタ) アクリルアミドを付加してなる水溶性の感光性樹脂、(B) 分子中にカルボキシル基と、少なくとも2個のエチレン性不飽和基とを併せ持つ感光性プレポリマー、(C) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、

(D) 光重合開始剤及び(E) 水を含んで成る。水又は希アルカリ水溶液で現像可能である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) ポリビニルアルコール系重合体にスチリルピリジニウム基もしくはスチリルキノリニウム基を導入してなる水溶性の感光性樹脂、又はポリビニルアルコール系重合体に N-アルキロール (メタ) アクリルアミドを付加してなる水溶性の感光性樹脂、(B) 分子中にカルボキシル基と、少なくとも 2 個のエチレン性不飽和基とを併せ持つ感光性プレポリマー、(C) 1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、(D) 光重合開始剤、及び (E) 水を含んで成る水又は希アルカリ水溶液で現像可能であることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 2】 (F) 光重合可能なエチレン性不飽和単量体を含んで成ることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載の感光性樹脂組成物から成ることを特徴とするプリント配線板製造用フォトソルダーレジストインク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光硬化性及び熱硬化性を有する水性化可能な感光性樹脂組成物に関し、詳しくは、光硬化性及び熱硬化性を有するとともに、水又は希アルカリ水溶液で現像可能な感光性樹脂組成物であって、特にプリント配線板の製造に好適に用いられるフォトソルダーレジストインクとして有用なものに関する。

【0002】

【従来の技術】プリント配線板の表面にソルダーレジストを形成する際には、スクリーン印刷法が用いられる場合が多かったが、より優れた解像性及び寸法精度等を求められるようになったため、近年では、スクリーン印刷法に替わり液状のフォトソルダーレジストインクが用いられることが多い。その代表的なものとしては、特開昭 61-243869 号公報、特開平 2-173747 号公報、特開平 7-72624 号公報、特開平 9-235348 号公報などに開示されているように、ノボラック型エポキシ樹脂あるいはアクリル系共重合体に不飽和結合基及びカルボキシル基を付与させた紫外線硬化性樹脂及び多官能エポキシ化合物を含んでなる希アルカリ水溶液で現像可能なフォトソルダーレジストインクを例示できる。

【0003】これらの希アルカリ水溶液で現像可能なフォトソルダーレジストインクは、現像時に溶剤を用いる必要がなく、溶剤現像型のフォトレジストインクに比べ労働安全衛生面、環境汚染防止性、火災防止性に優れている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のような希アルカリ水溶液で現像可能なフォトソルダーレ

ジストインクは、一般的には、インク成分を基材表面に均一に塗布して、その後の露光現像過程に供することができるように、その成分を各種有機溶剤に溶解もしくは分散させたものであり、そのため露光に際しては、あらかじめ予備乾燥によりこれら有機溶剤を揮発させておく必要があった。従って、塗布から予備乾燥塗膜形成の過程においては、有機溶剤に起因する労働安全衛生、環境汚染、火災防止などの問題は未解決のままであった。

【0005】本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、基材へ塗布した後予備乾燥塗膜を形成する過程における有機溶剤の揮発に起因する労働安全衛生、環境汚染、火災防止等の問題を低減することができ、ソルダーレジストインク、マーキングインク等のプリント配線板製造用フォトレジストインク、並びに現像型のカラーフィルタ画素製造用インク及びカラーフィルタ保護膜製造用インク等として有用で、水性化が可能であり、水又は希アルカリ水溶液で現像可能な光硬化性及び熱硬化性を有する感光性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物は、(A) ポリビニルアルコール系重合体にスチリルピリジニウム基もしくはスチリルキノリニウム基を導入してなる水溶性の感光性樹脂、又はポリビニルアルコール系重合体に N-アルキロール (メタ) アクリルアミドを付加してなる水溶性の感光性樹脂、(B) 分子中にカルボキシル基と、少なくとも 2 個のエチレン性不飽和基とを併せ持つ感光性プレポリマー、(C) 1 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、(D) 光重合開始剤、及び (E) 水を含んで成る水又は希アルカリ水溶液で現像可能であることを特徴とするものである。

【0007】また本発明の請求項 2 に記載の感光性樹脂組成物は、請求項 1 の構成に加えて、(F) 光重合可能なエチレン性不飽和単量体を含んで成ることを特徴とするものである。

【0008】また本発明の請求項 3 に記載のプリント配線板製造用フォトソルダーレジストインクは、請求項 1 又は 2 に記載の感光性樹脂組成物から成ることを特徴とするものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を説明する。なお本明細書中において「(メタ) アクリルー」はアクリルー及び/又はメタクリルーを意味し、例えば (メタ) アクリル酸はアクリル酸及び/又はメタクリル酸を、また (メタ) アクリルアミドはアクリルアミド及び/又はメタクリルアミドを意味するものとする。＜

(A) ポリビニルアルコール系重合体にスチリルピリジニウム基もしくはスチリルキノリニウム基を導入してなる水溶性の感光性樹脂、又はポリビニルアルコール系

合体にN-アルキロール（メタ）アクリルアミドを付加してなる水溶性の感光性樹脂>本発明の感光性樹脂組成物は、水溶性の感光性樹脂（A）として、ポリビニルアルコール系重合体にスチリルピリジニウム基もしくはスチリルキノリニウム基を導入してなる水溶性の感光性樹脂（A1）、又はポリビニルアルコール系重合体にN-アルキロール（メタ）アクリルアミドを付加してなる水溶性の感光性樹脂（A2）を含むものである。

【0010】この感光性樹脂（A）の製造に用いられるポリビニルアルコール系重合体とは、例えばポリ酢酸ビニルを完全ケン化又は部分ケン化して得られるポリビニルアルコール、並びに完全ケン化或いは部分ケン化ポリビニルアルコール中の-OH基や-O-C(=O)CH₃基に酸無水物含有化合物、カルボキシ含有化合物、エポキシ基含有化合物もしくはアルデヒド基含有化合物等の種々の化合物を反応して得られる水溶性ポリビニルアルコール誘導体、並びにポリ酢酸ビニルを部分ケン化又は完全ケン化してなるビニルアルコール単位を有するビニルアルコール系共重合体であって、酢酸ビニルの共重合体成分として、例えば（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、スチレン、エチレン、プロピレン、無水マレイン酸、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸エステル等を用いたもの等が挙げられる。

【0011】ここで、このポリビニルアルコール系重合体中には、その重合単位の中に、ビニルアルコール単位を60モル%以上含有することが望ましいものであり、80モル%以上含有するもの乃至ポリ酢酸ビニルの完全*

*ケン化物の場合は特に水溶性に優れ、水性化可能な感光性樹脂組成物を得るのに最適な結果が得られる。ここでビニルアルコール単位が60モル%に満たないとポリビニルアルコール系重合体は水に溶解難くなり、本発明の感光性樹脂組成物を良好な水性のものとし難い。

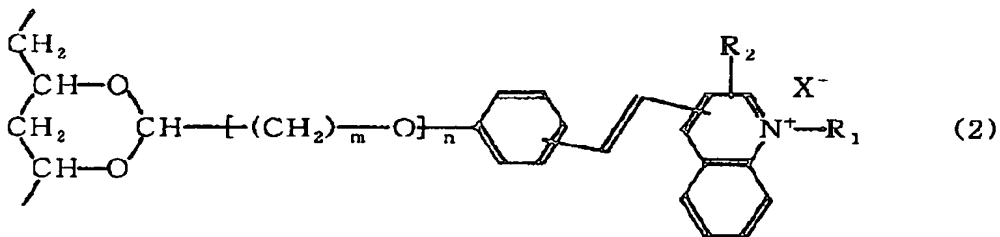
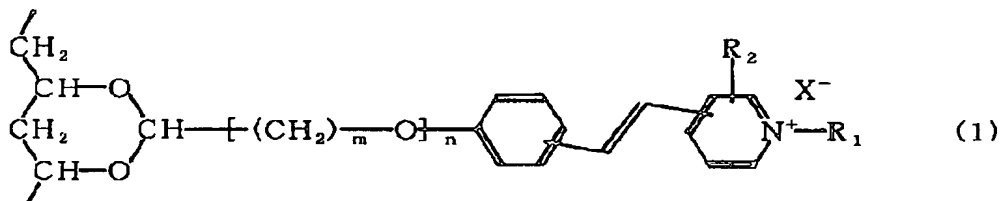
<（A1）ポリビニルアルコール系重合体にスチリルピリジニウム基もしくはスチリルキノリニウム基を導入してなる水溶性の感光性樹脂>感光性樹脂（A）として用いられるポリビニルアルコール系重合体にスチリルピリジニウム基もしくはスチリルキノリニウム基を導入してなる水溶性の感光性樹脂（A1）の製造方法は公知であり、例えば特開昭55-23163号公報、特開昭55-62905号公報、特開昭56-11906号公報等

に開示される方法により合成可能である。【0012】具体的には、例えばポリビニルアルコール系重合体に、これに含まれるアルコール性-OH基を利用して、アセタール化反応によりホルミルスチリルピリジニウム塩もしくはホルミルスチリルキノリニウム塩を付加させることにより、感光性樹脂（A1）が得られる。

【0013】このような感光性樹脂（A1）の、スチリルピリジニウム基が導入された部分の代表的な構造式の例を下記的一般式（1）に、スチリルキノリニウム基が導入された部分の代表的な構造式の例を下記的一般式（2）にそれぞれ示す。

【0014】

【化1】



ここで上記一般式（1）及び（2）においてR₁、R₂はそれぞれ水素原子、アルキル基又はアラルキル基を示し、X⁻は酸の共役塩基を示し、mは1～6の整数、nは0又は1を示す。

【0015】このような感光性樹脂（A1）中における、スチリルピリジニウム基及びスチリルキノリニウム

基（共役塩基X⁻を含む。）の導入率は、感光性樹脂（A1）を構成するビニルアルコール重合単位当たり0.3～20モル%の割合が好ましいものであり、更に好ましくは、0.5～10モル%とするものである。導入率が0.3モル%未満では感光性樹脂（A1）に十分な光架橋能を付与することができず、一方、20モル%を超

えて導入すると感光性樹脂 (A 1) の水溶性が著しく低下し、本発明の感光性樹脂組成物を良好な水性のものとし難い。

< (A 2) > ポリビニルアルコール系重合体に N-アルキロール (メタ) アクリルアミドを付加してなる水溶性の感光性樹脂 > 感光性樹脂 (A) として用いられるポリビニルアルコール系重合体に N-アルキロール (メタ) アクリルアミドを付加してなる水溶性の感光性樹脂 (A 2) の製造方法は公知であり、例えば特公昭 4 9 - 5 9 2 3 号公報、特開昭 6 2 - 2 6 7 3 0 2 号公報等に開示される方法により合成可能である。

【0016】具体的には、例えば N-メチルピロリドンや水のような、ポリビニルアルコール系重合体の良溶媒の溶液中又はポリビニルアルコール系重合体の貧溶媒懸濁液中で無機酸、スルホン酸誘導体等の酸触媒の存在下、ポリビニルアルコール系重合体と N-アルキロール (メタ) アクリルアミドとのエーテル化反応により感光性樹脂 (A 2) が得られる。

【0017】N-アルキロール (メタ) アクリルアミドとしては、例えば、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、N-エチロール (メタ) アクリルアミド、N-プロピロール (メタ) アクリルアミド、N-ブチロール (メタ) アクリルアミド等を挙げることができる。これらの N-アルキロール (メタ) アクリルアミド系化合物は、ポリビニルアルコール系重合体に付加させる際、一種のみを付加させることができるほか、二種以上を適宜組み合わせたものを付加させることができる。

【0018】この感光性樹脂 (A 2) において N-アルキロール (メタ) アクリルアミドの現実の付加率は、感光性樹脂 (A 2) を構成するビニルアルコール重合単位 0. 0 5 ~ 2 5 モル%であることが好ましい。0. 0 5 モル%よりも少ないと感光性樹脂の重合性が低下し、逆に 2 5 モル%よりも多くなると水溶性が乏しくなる。また、0. 0 5 ~ 1 5 モル%の場合、光硬化性と水溶性のバランスが最適な結果が得られる。

【0019】このようにして得られる感光性樹脂 (A) を他の成分と共に水 (E) もしくは水 (E) と水性有機溶剤等の混合溶媒中に溶解、乳化、又は分散することにより、本発明の感光性樹脂組成物を調製できる。このように本発明の感光性樹脂組成物は水性化可能である。また感光性樹脂組成物を基材へ塗布した後予備乾燥皮膜を形成する過程において、感光性樹脂組成物の成分を各種有機溶剤に溶解もしくは分散させたものと比較して、有機溶剤の揮発を抑制し、有機溶剤に起因する労働安全衛生、環境汚染、火災防止等の問題を低減することができるものである。

【0020】またこれらの感光性樹脂 (A) の配合割合は、本発明の感光性樹脂組成物に用いる水 (E) 及び有機溶剤を除いた全成分中の合計量中で 0. 1 ~ 5 0 重量%であることが好ましいものであり、更に好ましくは 1

~ 3 0 重量%である。配合割合が 0. 1 重量%に満たない場合は、本発明の感光性樹脂組成物の水性化が困難となり、また 5 0 重量%を超える場合、本発明の感光性樹脂組成物の光重合反応による硬化後の硬化皮膜の耐水性が不足し易く、硬化皮膜の形成時に硬化皮膜の剥がれを生じ易い。また 0. 5 重量%以上配合した場合には、特に水による現象が容易となる。

< (B) > 分子中にカルボキシル基と、少なくとも 2 個のエチレン性不飽和基とを併せ持つ感光性プレポリマー > 本発明の感光性樹脂組成物は、分子中にカルボキシル基と少なくとも 2 個のエチレン性不飽和基を併せ持つ感光性プレポリマー (B) を含むものである。ここで感光性プレポリマーとは、プレポリマーの主鎖から、光により重合可能なエチレン性不飽和基を有する基が多数分岐してなるものである。

【0021】この感光性プレポリマー (B) は分子中に十分なカルボキシル基を有するので、希アルカリ水溶液中で膨潤、分散もしくは溶解し得るが、光重合開始剤と共に露光することにより、分子中に存在するエチレン性不飽和基が反応し、分子量増加、一部架橋等を生じ希アルカリ水溶液に対する分散、溶解性等が低下するものである。

【0022】従って、この感光性プレポリマー (B) を含む本発明の感光性樹脂組成物から形成される皮膜は、露光前は希アルカリ水溶液で膨潤、分散もしくは溶解し得るが、露光により光重合を起こして硬化した後は希アルカリ水溶液に対する分散、溶解性等が低下するものであり、この感光性樹脂組成物の皮膜の露光前と露光後における希アルカリ水溶液に対する溶解性等の差を利用して、感光性樹脂組成物の皮膜の選択的露光を行なった後、希アルカリ水溶液による現象を行って、感光性樹脂組成物の非露光部分を洗い流すと共に、露光部分を残すことにより、画像形成を可能とすることができるものである。

【0023】また、感光性プレポリマー (B) はそれ自体皮膜形成可能であることが望ましいものであり、このような感光性プレポリマー (B) と上記の感光性樹脂 (A) を組み合わせた本発明の感光性樹脂組成物を用いることにより、感光性樹脂組成物の予備乾燥皮膜は表面粘着性が減少し、フォトツールアートワーク等を直接貼付した場合でも、フォトツールアートワーク等に感光性樹脂組成物が付着して汚損されるようなことがないものである。

【0024】ここで本発明の感光性樹脂組成物を希アルカリ水溶液で現像可能なものとするためには、感光性プレポリマー (B) の酸価は 2 0 ~ 3 0 0 であることが好ましく、酸価が 2 0 に満たない場合、希アルカリ溶液で短時間に現像することが困難となり、3 0 0 を超える場合には硬化物の希アルカリ溶液に対する耐性が低くなり過ぎて、良好なパターン形成が困難となる場合がある。

また更に好ましくは、感光性プレポリマー (B) の酸価を40~200とするものであり、この場合は、短期間の現像が可能で、かつ特に良好なパターン形成が可能となり、最適な結果が得られる。

【0025】また、感光性プレポリマー (B) の重量平均分子量は2000~250000であることが好ましく、2000に満たない場合には、露光感度が充分高くなり難しく、また予備乾燥後の皮膜に粘着性が残りやすく、フォトリソグラフィ用レジストを予備乾燥皮膜に直接貼りつけて露光した場合にはフォトリソグラフィ用レジストの貼り跡が硬化皮膜に残ってしまう可能性があるものであり、また250000を超える場合には、現像性の低下を招き易い。また感光性プレポリマー (B) の重量平均分子量が4000~100000であるときには、予備乾燥後の皮膜の粘着性が高くなる問題も生じず、また良好な感度及び現像性を得ることができ、最適な結果を生じる。

【0026】これらの性質は、本発明のインクをソルダーレジストインク、マーキングインク等のプリント配線板製造用フォトリソグラフィ用レジストインク、並びに現像型のカラーフィルタ画素製造用インク及びカラーフィルタ保護膜製造用インク等として使用する場合に特に好適なものである。

【0027】なお、カルボキシル基の一部もしくは全部が、アルコールアミン等の有機の塩基性化合物もしくはアルカリ金属の水酸化物、アンモニア等の無機の塩基性化合物によって中和されていても良い。

【0028】また、感光性プレポリマー (B) の配合量は本発明の感光性樹脂組成物から、水 (E) 及び有機溶剤を除外した全成分中で10重量%以上であることが好ましい。ここで本発明の感光性樹脂組成物から感光性樹脂 (A) 並びに下記において詳述する1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (C)、光重合開始剤 (D)、水 (E) 及び有機溶剤を除外した全成分が感光性プレポリマー (B) であっても良い。感光性プレポリマー (B) の配合量が本発明の感光性樹脂組成物から、水及び有機溶剤を除外した全成分中で10重量%に満たない場合、予備乾燥後の皮膜に粘着性が残りやすく、フォトリソグラフィ用レジストを予備乾燥皮膜に直接貼りつけて露光した場合にフォトリソグラフィ用レジストの貼り跡が硬化皮膜に残ってしまう可能性がある。なお、25重量%以上の場合最適な結果が得られる。

【0029】上記の感光性プレポリマー (B) の種類は特に限定するものではないが、その具体例として、以下の感光性プレポリマー (B1) ~ (B6) の六種類のものを挙げることができる。

< (B1) 少なくとも2個のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物にエチレン性不飽和モノカルボン酸及び不飽和又は飽和の多塩基酸無水物を付加して得られる感光性プレポリマー>この感光性プレポリマー (B1) は

公知であり、公知の方法を用いて合成可能である。

【0030】感光性プレポリマー (B1) を得るために用いられる、少なくとも2個のエポキシ基を有する多官能エポキシ化合物としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA-ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、N-グリシジル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂 (例えばダイセル化学工業 (株) 製「EHPE-3150」)、トリス (ヒドロキシフェニル) メタンベースの多官能エポキシ樹脂 (日本化薬 (株) 製「EPNN-502H」、並びにダウケミカル (株) 製「タクテックス-742」及び「XD-905」等)、ジシクロペンタジエン-フェノール型エポキシ樹脂及びナフタレン型エポキシ樹脂等が例示される。またエチレン性不飽和モノカルボン酸としては、(メタ) アクリル酸等が例示される。

【0031】また不飽和又は飽和の多塩基酸無水物としては、無水コハク酸、無水メチルコハク酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等の二塩基酸無水物、並びに無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物等の三塩基酸以上の酸無水物が例示される。< (B2) 無水マレイン酸等の不飽和多塩基酸無水物と、スチレン等のビニル基を有する芳香族炭化水素又はビニルアルキルエーテル等との共重合体に、分子中に1個のヒドロキシル基及び1個の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させて得られる感光性プレポリマー>この感光性プレポリマー (B2) は公知であり、公知の方法を用いて合成可能である。

【0032】上記の分子中に1個のヒドロキシル基及び1個の光反応性のエチレン性不飽和基を有する化合物としては、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、ジエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ジプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ジブチレングリコールモノ (メタ) アクリレート等が例示される。

< (B3) カルボキシル基を有さないエチレン性不飽和単量体とカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体とからなる共重合体中のカルボキシル基の一部を、エポキシ基を1個のみ有するエチレン性不飽和化合物を反応して得られる感光性プレポリマー>このものは公知であり、公知の方法を用いて合成可能である。

【0033】上記のカルボキシル基を有さないエチレン性不飽和単量体としては、直鎖、分岐のアルキル (メ

タ) アクリレート或いは脂環族 (但し、環中に一部不飽和結合を有してもよい) の (メタ) アクリレート、ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシエチル

(メタ) アクリレート等のエチレングリコールエステル系 (メタ) アクリレート、同様なプロピレングリコール系 (メタ) アクリレート、グリセロール (モノ) メタクリレート、ベンジルメタクリレート等の芳香族系の (メタ) アクリレート、(メタ) アクリルアミド、N-メチル (メタ) アクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N-プロピルメタクリルアミドジアセトン (メタ) アクリルアミド等のアクリルアミド系化合物、及びビニルピロリドン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルエーテル等が例示される。

【0034】またカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体としては (メタ) アクリル酸、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸等が例示される。

【0035】またエポキシ基を 1 個のみ有するエチレン性不飽和化合物としてはグリシジル (メタ) アクリレート、2-メチルグリシジル (メタ) アクリレート等のグリシジル (メタ) アクリレート類、並びに (3, 4-エポキシシクロヘキシル) メチル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸のエポキシシクロヘキシル誘導体類等が例示される。＜(B4) エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体を重合単位として含む重合体又は共重合体に不飽和モノカルボン酸及び飽和もしくは不飽和の多塩基酸無水物を反応させて得られる感光性プレポリマー＞この感光性プレポリマー (B4) は公知であり、公知の方法を用いて合成可能である。

【0036】上記のエポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体としてはグリシジル (メタ) アクリレート、2-メチルグリシジル (メタ) アクリレート等のグリシジル (メタ) アクリレート類、並びに (3, 4-エポキシシクロヘキシル) メチル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸のエポキシシクロヘキシル誘導体類等が例示される。

【0037】ここでエポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体を重合単位として含む共重合体を用いるときは、エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体と共重合可能な不飽和単量体を用いることができる。この例としては、上記感光性プレポリマー (B3) を得るために用いるものとして例示した、カルボキシル基を有さないエチレン性不飽和単量体を挙げることができる。

【0038】また不飽和モノカルボン酸、飽和もしくは不飽和の多塩基酸無水物としては感光性プレポリマー (B1) に例示されるものを用いることができる。

＜(B5) カルボキシル基を有するセルロース誘導体のカルボキシル基の一部をエポキシ基を一個有すると共にエチレン性不飽和基を 1 個以上有する化合物と反応させて得られる感光性プレポリマー＞この感光性プレポリマ

ー (B5) を得るためにカルボキシル基を有するセルロース誘導体に、エポキシ基を 1 個のみ有すると共にエチレン性不飽和基を 1 個以上有する化合物を付加させる反応は、公知の方法を用いて行うことができる。例えば、カルボキシル基を有するセルロース誘導体の親水性溶剤溶液に、エポキシ基を 1 個のみ有すると共にエチレン性不飽和基を 1 個以上有する化合物、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル等の熱重合禁止剤、並びにベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン等の第 3 級アミン類、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、メチルトリエチルアンモニウムクロライド等の第 4 級アンモニウム塩類、もしくはトリフェニルスチピン等の触媒とを加えて、攪拌混合し、常法により、好ましくは 60～150℃、特に好ましくは 80～120℃の反応温度で反応させるものである。

【0039】ここで上記のカルボキシル基を有するセルロース誘導体としては、例えばヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート、セルロースアセテートヘキサヒドロフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレート及びヒドロキシプロピルメチルセルロースヘキサヒドロフタレート等が挙げられる。

【0040】また上記のエポキシ基を一個のみ有すると共にエチレン性不飽和基を 1 個以上有する化合物としては、例えばグリシジル (メタ) アクリレート、2-メチルグリシジル (メタ) アクリレート等のグリシジル (メタ) アクリレート類、並びに (3, 4-エポキシシクロヘキシル) メチル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸のエポキシシクロヘキシル誘導体類等が挙げられる。ここでこのエポキシ基を一個のみ有すると共にエチレン性不飽和基を 1 個以上有する化合物は、上記のカルボキシル基を有するセルロース誘導体中のカルボキシル基を、合成後のプレポリマー中に残存させ得る量が用いられる。

＜(B6) カルボキシル基を有するセルロース誘導体に、エポキシ基を 1 個のみ有すると共にエチレン性不飽和基を 1 個以上有する化合物と飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られる感光性プレポリマー＞この感光性プレポリマー (B6) は、具体的には、カルボキシル基を有するセルロース誘導体のカルボキシル基の一部又は全部をエポキシ基及びエチレン性不飽和基を各 1 個のみ有する化合物と反応させて得られる生成物に更に多塩基酸無水物を付加させて得られる。

【0041】この感光性プレポリマー (B6) を得るためにカルボキシル基を有するセルロース誘導体に、エポキシ基を 1 個有すると共にエチレン性不飽和基を 1 個以上有する化合物と飽和又は不飽和多塩基酸無水物を付加させる反応は、公知の方法を用いて行うことができる。例えば、カルボキシル基を有するセルロース誘導体の親

水性溶剤（但し、飽和又は不飽和多塩基酸無水物に対し不活性なもの）溶液に、エポキシ基を1個有すると共にエチレン性不飽和基を1個以上有する化合物、熱重合禁止剤としてヒドロキノンもしくはヒドロキノンモノメチルエーテル等、並びに触媒としてベンジルジメチルアミン、トリエチルアミン等の第3級アミン類、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、メチルトリエチルアンモニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩類もしくはトリフェニルスチビン等を加え攪拌混合し、常法により、好ましくは60～150℃、特に好ましくは80～120℃の反応温度で反応させる。飽和又は不飽和多塩基酸無水物の付加反応も、上記と同様の方法で行うことができる。

【0042】ここでカルボキシル基を有するセルロース誘導体、並びにエポキシ基を1個のみ有すると共にエチレン性不飽和基を1個以上有する化合物は、上記感光性プレポリマー（B5）を得るために用いるものとして例示したものをを用いることができる。また飽和又は不飽和多塩基酸無水物としては上記感光性プレポリマー（B1）を得るために用いるものとして例示したものをを用いることができる。

<（C）1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物> 1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物（C）としては、溶剤難溶性エポキシ化合物、汎用の溶剤可溶性エポキシ化合物等が挙げられ、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA-ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、油化シェルエポキシ（株）製「YX 4000」、ソルビトールポリグリシジルエーテル、N-グリシジル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂（例えばダイセル化学工業（株）製「EHPE-3150」）、ポリオールポリグリシジルエーテル化合物、グリシジルエステル化合物、N-グリシジル型エポキシ樹脂、トリス（ヒドロキシフェニル）メタンベースの多官能エポキシ樹脂（日本化薬（株）製「EPPN-502H」、並びにダウケミカル（株）製「タクテックス742」及び「XD-9053」等）、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール型エポキシ樹脂及びナフタレン型エポキシ樹脂及びポリグリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基を有するビニル重合ポリマー等が挙げられ、これらは単独で又は二以上を組み合わせて用いることができる。特に、トリグリシジルイソシアヌレート、油化シェルエポキシ（株）製「YX 4000」、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂及びビスフェノールA-ノボラック型エポキシ樹脂等が望ましい。

【0043】また、1分子中に2個以上のエポキシ基を

有するエポキシ化合物（C）は、予め水性液として乳化、分散されていても良く、また、自己乳化型のものであっても良い。

【0044】このように本発明の感光性樹脂組成物にエポキシ化合物（C）を含有させると、感光性樹脂組成物の露光、現像後に形成された皮膜をポストバークすることにより、耐薬品性、耐溶剤性、耐酸性、耐電蝕性に優れ、かつ高い硬度のものとすることができる。ここで感光性樹脂組成物中におけるエポキシ化合物（C）の配合量は、本発明の感光性樹脂組成物から、水及び有機溶剤を除外した全成分中で0.1～50重量%であることが望ましく、0.1重量%よりも少ない場合、硬化塗膜の耐はんだ性、耐めっき性等が低下する恐れがあり、逆に、50重量%より多い場合、いわゆる熱かぶりにより現像性が低下する恐れがある。

<（D）光重合開始剤>本発明の感光性樹脂組成物は、光重合開始剤（D）を含むものである。この光重合開始剤（D）としては、極性溶媒溶解性のもの、或いは非溶解性のもののいずれも使用することが可能である。例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル類、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1,1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニル-（2-ヒドロキシ-2-プロピル）ケトン等のアセトフェノン類、2-メチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン等のアントラキノン類、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン等のチオキサントン類、アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール類、ベンゾフェノン、3,3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ-（tert-ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド等のベンゾフェノン類やキサントン類、2-メチル-1-〔4-（メチルチオ）フェニル〕-2-モルホリノ-プロパン-1-オン、2-ベンゾイル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルホリノフェニル）-ブタノン-1,4,4'-ビス-ジエチルアミノベンゾフェノン等の窒素原子を含むもの、並びに2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド等が挙げられ、これらの光重合開始剤（D）は各々単独で又は二以上のものを適宜互いに組み合わせて配合されたものをを用いることができる。またこれらの光重合開始剤（D）は、安息香酸系又はp-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミ

ルエステル、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート等の第三級アミン系等の公知の光重合促進剤及び増感剤等と併用しても良い。

【0045】この光重合開始剤(D)の配合量は、本発明の感光性樹脂組成物から、水及び有機溶剤を除外した全成分中で0.1~20重量%であることが望ましい。

0.1重量%に満たない場合は、本発明の感光性樹脂組成物に十分な光硬化性を与えることが難しく、また、20重量%を越えて配合しても、光硬化性をより向上させることに寄与しない。

<(E)水>本発明の感光性樹脂組成物は水(E)を必須の媒体としている。その配合割合は本発明の感光性樹脂組成物全成分中で10~97重量%であることが望ましい。配合割合が10重量%未満の場合、インクの流動性が不十分となり、塗布性等を良好なものとするのが困難であり、また97重量%を超えると本発明の感光性樹脂組成物を基材面に塗布した際の塗布皮膜が薄くなりすぎ、ソルダーレジストインク、マーキングインク等のプリント配線板製造用フォトリソグラフィインク、並びに現像型のカラーフィルタ画素製造用インク及びカラーフィルタ保護膜製造用インク等として十分な性能を発揮できなくなり好ましくない。

【0046】また、任意成分として有機溶剤等の媒体を配合することもでき、具体的には、水に易溶性の溶剤のみならず、難溶性、非溶性の有機溶剤を用いることができる。これら有機溶剤の例としてはエタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、2-ブタノール、ヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、トリメチロールプロパン、ネオペンチルグリコール、グリセリン、1,2,4-ブタントリオール、1,2-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ダイアセトンアルコール等の直鎖、分岐、2級或いは多価のアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールアルキルエーテル類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等のポリエチレングリコールアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のプロピレングリコールアルキルエーテル類、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、グリセリンモノアセテート、グリセリンジアセテート等の酢酸エステル類、乳酸エチル、乳酸ブチル等の乳酸エステ

ル類、ジエチレングリコールジエチルエーテル等のジアルキルグリコールエーテル類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、スワゾールシリーズ

(丸善石油化学(株)製)、ソルベッソシリーズ(エクソン・ケミカル(株)製)等の石油系芳香族系混合溶剤、もしくはn-ヘキサン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。これらの媒体は、各々単独で又は二以上のものを適宜互いに組み合わせて配合される。

10

<(F)光重合可能なエチレン性不飽和単量体>本発明の感光性樹脂組成物には、任意性分として光重合可能なエチレン性不飽和単量体(F)を配合することができる。

20

この光重合可能なエチレン性不飽和単量体(F)としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロキシエトキシ]フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタ)アクリロキシ・ジエトキシ]フェニル]プロパン、2-ヒドロキシ-1,3-ジ(メタ)アクリロキシプロパン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ジシクロペンチルオキシエチル(メタ)アクリレート、1-メトキシシクロデカジエニル(メタ)アクリレート、β-(メタ)アクロイルオキシエチルハイドロジェンフタレート、β-(メタ)アクロイルオキシエチルハイドロジェンサクシネート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、セチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、ビスフェノールA-ジエポキシアクリル酸付加物、ウレタン(メタ)アクリレート類、ポリエステル(メタ)アクリレート類、(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロイルモルホリン、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、メチレンビス(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2,2-ビス[4

30

40

50

ーメタクリロイルオキシ・ポリエトキシフェニル] プロパン等を挙げることができる。これらの化合物は単独又は二種以上を適宜組み合わせ用いることができるものである。

【0047】この光重合可能なエチレン性不飽和単量体(F)は、上記感光性樹脂(A)及び感光性プレポリマー(B)と共に用いられることにより、本発明の感光性樹脂組成物の光反応性を高めることができる。

【0048】光重合可能なエチレン性不飽和単量体(F)の配合割合は、本発明の感光性樹脂組成物から水及び有機溶剤を除外した全成分に対して、0~75重量%であることが望ましい。75重量%を超えると、本発明の感光性樹脂組成物の予備乾燥後の皮膜の表面粘着性が強くなり、フォトリソワーク等を直接貼付した場合に、汚れを生じ易くなる。

【0049】さらに、本発明の水又は希アルカリ水溶液で現像可能な感光性樹脂組成物には上記各成分の他に、例えばカプロラクタム、オキシム、マロン酸エステル等でブロックされたトリレンジイソシアネート、モルホリレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート系のブロックドイソシアネート、及びn-ブチル化メラミン樹脂、イソブチル化メラミン樹脂、ブチル化尿素樹脂、ブチル化メラミン尿素共縮合樹脂、ベンゾグアナミン系共縮合樹脂等のアミノ樹脂等の熱硬化成分、例えばビスフェノールA型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、脂環型エポキシ樹脂にアクリル酸又はメタクリル酸を付加したもの等の紫外線硬化性エポキシ(メタ)アクリレート類、ジアリルフタレート樹脂、フェノキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂等の高分子化合物を数重量部加えることができる。

【0050】また、印刷適性を調節する等の目的で、必要に応じてシリコン、(メタ)アクリレート共重合体、フッ素系界面活性剤等のレベリング剤、アエロジル等のチクソトロピー剤、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ピロガロール、tert-ブチルカデコール、フェノチアジン等の重合禁止剤、単官能エポキシ化合物、ハレーション防止剤、難燃剤、消泡剤、酸化防止剤、顔料湿潤剤、有機もしくは無機の顔料及び染料、天然もしくは合成ゴムの粉末等の各種添加剤、並びに分散安定性を向上させるための界面活性剤や高分子分散剤等をさらに加えても良い。

【0051】本発明の感光性樹脂組成物の調製方法は特に限定されず、各成分を公知の方法を用いて混合することができる。例えば、他の配合成分中に、感光性樹脂(A)の水溶液を加えることによって溶解、乳化、分散、混合等させても良いし、感光性樹脂(A)の水溶液に他の配合成分を加えることによって溶解、乳化、分散、混合等させても良い。この分散、混合に際しては、ホモミキサー、パイプラインホモミキサー、ピーズミ

ル、ロールミル、ボールミル等各種の攪拌機、混練機を用いることもできる。

【0052】また、エポキシ化合物(C)と感光性プレポリマー(B)が組成物の保存中に反応することを防止するため、例えば、感光性樹脂(A)、感光性プレポリマー(B)、光重合開始剤(D)及び水(E)を混合して一次混合物を調製しておき、別途感光性樹脂(A)、エポキシ化合物(C)及び水(E)を別途混合して調製した二次混合物を使用直前に一次混合物と混合して本発明の感光性樹脂組成物を調製してもよい。

【0053】上記のように本発明の感光性樹脂組成物は、感光性樹脂(A)を用いて他の成分を水もしくは水と水性有機溶剤等の混合溶媒中に溶解、乳化又は分散することができて水性化可能なものであり、この感光性樹脂組成物を露光硬化させた後に非露光部分を水又は希アルカリ水溶液で除去することができるものであって、現像時に有機溶剤を使用する必要がなく、また感光性樹脂組成物を基材へ塗布した後予備乾燥皮膜を形成する過程において、感光性樹脂組成物からの有機溶剤の揮発を抑制することができ、有機溶剤に起因する労働安全性、環境汚染、火災等の問題を低減することができるものである。

【0054】また、熱硬化性成分として、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物(C)を含んでいるので露光、現像後に形成された皮膜をポストブークすることにより、耐薬品性、耐溶剤性、耐酸性、耐電蝕性に優れ、かつ高い硬度のものとすることができる。

【0055】従って本発明の感光性樹脂組成物は、ソルダーレジストインク、マーキングインク等のプリント配線板製造用フォトレジストインク、並びに現像型のカラーフィルタ画素製造用インク及びカラーフィルタ保護膜製造用インク等として最適なものである。

【0056】本発明の感光性樹脂組成物を用い、基板上にパターンを形成する方法としては、現像法を用いることができる。本発明の感光性樹脂組成物を用いて現像法により基材上にパターンを形成する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、以下のような方法を採用することができる。

・塗布工程

基材上に感光性樹脂組成物を浸漬法、スプレー塗装、スピンコート法、ロール塗装、カーテンフロー塗装又はスクリーン印刷法等により塗布する。ここで本発明の感光性樹脂組成物をプリント配線板製造用インクとして用いる場合には、基材として銅張積層板等のプリント配線板製造用基板等が用いられる。

・予備乾燥工程

上記の感光性樹脂組成物を、熱風加熱、電磁誘導加熱、ホットプレス或いは遠赤外線乾燥等を用いて乾燥させ、予備乾燥皮膜を形成する。

・露光工程

フォトツールアートを上記の予備乾燥した感光性樹脂組成物の塗膜表面に直接又は間接的に当てがい、タングステンランプ、ケミカルランプ、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ、メタルハイドランプ等を用いて紫外線を照射して塗膜表面が選択的に露光される。また、ヘリウムカドミウムレーザー、アルゴンレーザー、YAGレーザー等を用いたレーザ直接描画法によって露光しても良い。

・現像工程

本発明の感光性樹脂組成物は露光工程の後、水もしくは希アルカリ溶液にて非露光部を洗浄除去することにより現像することが可能である。

【0057】ここで、水により現像を行う場合、その温度は特に限定はされないが常温水もしくは温水によるのが好ましい。

【0058】また希アルカリ溶液にて現像を行う場合には、例えば、ナトリウム、カリウム、リチウム等の水酸化アルカリ、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の炭酸アルカリの水溶液等を用いることができる。

【0059】また水もしくは希アルカリ溶液としては、その溶媒として水単独のみならず、例えば水とアルコール系等の親水性のある有機溶媒を混合したものを用いることも可能である。・ポストバーク工程露光、現像後に形成された皮膜を、熱風加熱、電磁誘導加熱、ホットプレス或いは遠赤外線乾燥等を用いてポストバークを行うことができる。例えば120～180℃で30～90分程度の加熱によりエポキシ化合物を硬化させることで最終的に形成される硬化被膜の強度、硬度及び耐薬品性等を向上させることができる。

【0060】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下に使用される「部」及び「%」は、特に示さない限り、全て重量基準である。また、「重量平均分子量」は、下記測定条件に基づきGPC（ゲルパーミテーションクロマトグラフィー）により測定されたものである。

〔GPC測定法〕各試料を固形分について10mg/mlとなる様にTHF（テトラヒドロフラン）溶液を調製し、各タインジェクション量100μlにて測定した。

測定条件

・GPC測定装置：昭和電工（株）製、商品名「SHODEX SYSTEM11」

・カラム：昭和電工（株）製、商品名「SHODEX KF-800P」、「SHODEX KF-805」、「SHODEX KF-803」及び「SHODEX KF-801」の4本直列

・移動層：THF

・流量：1ミリリットル/分

・カラム温度：45℃

・検出器：RI

・換算：ポリスチレン

〔合成例1〕部分ケン化ポリ酢酸ビニル（重合度1700、ケン化度88モル%、日本合成化学工業（株）製、商品名「ゴーセノールGH-17」）200gを1774gの水に溶解してから、20gのN-メチル-4-（p-ホルミルスチリル）ピリジニウムメトサルフェートを加え、6gの85%リン酸を添加し、80℃で7時間反応させ、ポリビニルアルコール系重合体のスチリルピリジニウム基付加物（感光性樹脂（A1））の水溶液（S-1）を得た。

〔合成例2〕部分ケン化ポリ酢酸ビニル（重合度2400、ケン化度88モル%、（株）クラレ製、商品名「PVA-224」）200gを1774gの水に溶解してから20gのN-メチル-4-（p-ホルミルスチリル）キノリニウムメトサルフェートを加え溶解した。この溶液に6gの85%リン酸を添加し70℃で5時間反応させ、ポリビニルアルコール系重合体のスチリルキノリニウム基付加物（感光性樹脂（A1））の水溶液（S-2）を得た。

〔合成例3〕部分ケン化ポリ酢酸ビニル（重合度1700、ケン化度88モル%、日本合成化学工業（株）製、商品名「ゴーセノールGH-17」）200gを水1000gに溶解した。この水溶液にN-メチロールアクリルアミド40gを溶解し、0.1%メトキシハイドロキノン水溶液2g、85%リン酸3gを添加後、60℃で20時間反応させた。反応終了後、5%カセイソーダで中和し、さらに水にて溶液の総量を1500gとなるように調整し、ポリビニルアルコール系重合体のN-メチロールアクリルアミド付加物（感光性樹脂（A2））の水溶液（N-1）を得た。

〔合成例4〕酢酸ビニル重合体-不飽和カルボン酸Na共重合体部分ケン化物（重合度1800、ケン化度88モル%、（株）クラレ製、商品名「ポパールKL318」）に200gを水1000gに溶解した。この水溶液にN-メチロールアクリルアミド60gを溶解し、0.1%メトキシハイドロキノン水溶液2g、85%リン酸3gを添加後、80℃で5時間反応した。反応終了後、5%カセイソーダで中和し、さらに水にて溶液の総量を1625gとなるように調整し、ポリビニルアルコール系重合体のN-メチロールアクリルアミド付加物（感光性樹脂（A2））の水溶液（N-2）を得た。

〔合成例5〕クレゾールノボラック型エポキシ樹脂（エポキシ当量214、大日本インキ化学工業（株）製、商品名「エビクロンN-680」）214部をメチルエチルケトン60部に加熱溶解したものに、攪拌下に空気を吹き込みながらアクリル酸74部、ハイドロキノン0.1部及びジメチルベンジルアミン2.0部を加え、常法により80℃で24時間反応させた。この反応液を冷却した後、メチルエチルケトン136及びテトラヒドロ無

水フタル酸76部を加え、80℃に加熱して攪拌下に約10時間反応させ、65%感光性プレポリマー溶液(P-1)(感光性プレポリマー(B1))を得た。得られた感光性プレポリマーの重量平均分子量は12000、酸価は77mg KOH/gであった。

【合成例6】スチレン-無水マレイン酸共重合体(エルフアトケム(株)製、商品名「SMA-1000A」)150部をメチルエチルケトン149部に加熱溶解したものに、空気を吹き込みながら、攪拌下に2-ヒドロキシエチルアクリレート51部、ヒドロキノン0.1部、ジメチルベンジルアミン3.0部を加え、常法により80℃で12時間反応させた。この反応液にさらにn-ブタノール22部を加え、更に約24時間反応させ、57%感光性プレポリマー溶液(P-2)(感光性プレポリマー(B2))を得た。得られた感光性プレポリマーの重量平均分子量は7500、酸価は156mg KOH/gであった。

【合成例7】還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、メタクリル酸20部、メチルメタクリレート80部、メチルエチルケトン100部、ラウリルメルカプタン0.5部、アゾビスイソブチロニトリル4部を加え、窒素気流下に加熱し、75℃において5時間重合を行ない、50%共重合体溶液を得た。

【0061】上記50%共重合体溶液に、ヒドロキノン0.05部、グリシジルメタクリレート15部、ジメチルベンジルアミン2.0部を加え、80℃で空気を吹き込みながら24時間付加反応を行なった後、メチルエチルケトン13部を加えて50%感光性プレポリマー溶液(P-3)(感光性プレポリマー(B3))を得た。得られた感光性プレポリマーの重量平均分子量は15000、酸価は62mg KOH/gであった。

【合成例8】還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート70部、メチルメタクリレート10部、tert-ブチルメタクリレート20部、メチルエチルケトン100部、ラウリルメルカプタン0.5部、アゾビスイソブチロニトリル3部を加え、窒素気流下に加熱し、75℃において5時間重合を行ない、50%共重合体溶液を得た。

【0062】上記50%共重合体溶液に、ヒドロキノン0.05部、アクリル酸37部、ジメチルベンジルアミン2.0部を加え、80℃で空気を吹き込みながら24時間付加反応を行い、続いてテトラヒドロ無水フタル酸38部及びメチルエチルケトン75部を加えて80℃で10時間反応させ、50%感光性プレポリマー溶液(P-4)(感光性プレポリマー(B4))を得た。

【0063】得られた感光性プレポリマーの重量平均分子量は22000、酸価は80mg KOH/gであった。

【合成例9】還流冷却器、温度計及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート(信越化学工業(株)製、商品名「AS-L」)30部、メチルエチルケトン65部、ヒドロキノン0.05部、グリシジルメタクリレート2.6部、ジメチルベンジルアミン2.0部を加え、80℃で24時間付加反応を行ない35%感光性プレポリマー溶液(P-5)(感光性プレポリマー(B5))を得た。

10 【0064】得られた感光性プレポリマーの重量平均分子量は63500、酸価は47.5mg KOH/gであった。

【合成例10】還流冷却器、温度計及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート(信越化学工業(株)製、商品名「AS-L」)40部、メチルエチルケトン100部、ヒドロキノン0.05部、グリシジルメタクリレート8.7部、ジメチルベンジルアミン2.0部を加え、80℃で24時間付加反応を行い、続いてテトラヒドロ無水フタル酸9.3部、メチルエチルケトン5.7部を加えて80℃で10時間反応させ、35%感光性プレポリマー溶液(P-6)(感光性プレポリマー(B6))を得た。

【0065】得られた感光性プレポリマーの重量平均分子量は200000、酸価は59mg KOH/gであった。

【合成例11】クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(エポキシ当量214、大日本インキ化学工業(株)製、商品名「エピクロンN-680」)214部をカルビトールアセテート60部に加熱溶解したものに、攪拌下に空気を吹き込みながらアクリル酸74部、ヒドロキノン0.1部及びジメチルベンジルアミン0.7部を加え、常法により100℃で24時間反応させた。

30 【0066】この反応液を冷却した後、カルビトールアセテート128部及びテトラヒドロ無水フタル酸61部を加え、100℃に加熱して攪拌下に約3時間反応させ、65%感光性プレポリマー溶液(P-7)(感光性プレポリマー(B1))を得た。得られた感光性プレポリマーの重量平均分子量は12000、酸価は64mg KOH/gであった。

40 【合成例12】スチレン-無水マレイン酸共重合体(エルフアトケム(株)製、商品名「SMA-1000A」)150部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート149部に加熱溶解したものに、空気を吹き込みながら、攪拌下に2-ヒドロキシエチルアクリレート51部、ヒドロキノン0.1部、ジメチルベンジルアミン1.0部を加え、常法により100℃で12時間反応させた。この反応液にさらにn-ブタノール22部を加え、更に約24時間反応させ、57%感光性プレポリマー溶液(P-8)(感光性プレポリマー(B

2)) を得た。得られた感光性プレポリマーの重量平均分子量は 7500、酸価は 156 mg KOH/g であった。

〔合成例 13〕還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート 70 部、tert-ブチルメタクリレート 30 部、カルビトールアセテート 100 部、ラウリルメルカプタン 0.3 部、アゾビスイソブチロニトリル 3 部を加え、窒素気流下に加熱し、80℃において 5 時間重合を行ない、50% 共重合体溶液を得た。

【0067】上記 50% 共重合体溶液に、ハイドロキノ 0.05 部、アクリル酸 3.7 部、ジメチルベンジルアミン 0.4 部を加え、105℃で 24 時間付加反応を行い、続いてテトラヒドロ無水フタル酸 3.1 部及びカルビトールアセテート 6.8 部を加えて 100℃で 3 時間反応させ 50% 感光性プレポリマー溶液 (P-9) (感光性プレポリマー (B4)) を得た。

【0068】得られた感光性プレポリマーの重量平均分子量は 18000、酸価は 67 mg KOH/g であった。

〔実施例 1 乃至 28〕実施例 1 乃至 28 については、各成分を表 1、2 に示すような組成に調製したものを攪拌混合した後、ホモキサーで十分に分散し、更に減圧下で、空気を吹き込みながら有機溶剤成分を留去することにより水性のフォトレジストインクを調製した。

〔実施例 29 乃至 40〕実施例 29 乃至 40 については、各成分を表 1、2 に示すような組成に調製したものを攪拌混合した後、ホモキサーで十分に分散することにより水性のフォトレジストインクを調製した。

〔比較例 1 乃至 3〕比較例 1 乃至 3 については、各成分を表 1 に示すような組成に調製したものを、三本ロールにて充分混練しフォトレジストインクを調製した。

【0069】ここで表中において、

*1 「イルガキュア 907」は、チバ・ガイギー (株) 製の光重合開始剤である。

*2 「YX 4000」は、油化シェルエポキシ (株) 製のエポキシ当量 195 のエポキシ化合物である。

*3 「エピクロン N-680」は大日本インキ化学工業 (株) 製の、エポキシ当量 214 のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂である。

*4 「モダフロー」は、モンサント (株) 製のレベリング剤である。

〔レジストインクの性能評価〕

〈塗布工程〉全ての実施例及び比較例のフォトレジストインクを、予めエッチングして導体パターンを形成しておいた基材厚 1.6 mm、銅箔厚 35 μm の FR-4 両面銅張積層板 (住友ベークライト (株) 製、商品名「ELC 4762」) にスクリーン印刷により片面に全面塗布し、熱風乾燥機にて 80℃の温度で、15 分乾燥さ

せて室温まで冷却した。更に同様な操作で反対面にも塗布、乾燥を行い、片面あたり膜厚 20 μm の予備乾燥皮膜を有する試験基板を得た。

〈露光・現像工程〉

—予備乾燥皮膜の表面粘着性評価—

続いて、上記試験基板に ORC HMW680GW (オーク製作所製減圧密着型両面露光機) にてパターンを描いたマスクを乾燥塗膜面の両面から直接当てがうと共に減圧密着させ、150 mJ/cm² の紫外線を照射した後、各乾燥条件においてマスクを取り外すときの粘着の程度を観察した。

【0070】表面粘着性の評価方法は、次の通りである。

【0071】×：マスクを取り外すことが困難で、無理に剥すとマスクパターンがはがれ落ち再使用できない状態となった。

【0072】△：マスクを取り外した後、乾燥塗膜上にマスクの貼付痕が認められた。

【0073】○：マスクを容易に取り外すことができたが、マスクを取り外した後、乾燥塗膜上にマスクの貼付痕がわずかに認められた。

【0074】◎：マスクを容易に取り外すことができ、貼付痕もなかった。

—現像性評価—

続いて、全ての実施例及び比較例について、それぞれ下記 (i)、(ii) の 2 条件を用いて現像性の評価を行った。

(i) 30℃、1 重量%炭酸ソーダ水溶液を、スプレー圧 1.5 Kg/cm² で 1 分間吹きつけて未露光部分を除去して現像した。

【0075】(ii) 30℃の水をスプレー圧 1.5 kg/cm² で 3 分間吹きつけて未露光部分を除去して現像した。

【0076】現像性の評価方法は以下の通りである。

【0077】×：露光部分と未露光部分が共に除去不能であった。

【0078】△：未露光部分がわずかに除去されずに残った。

【0079】○：未露光部分と露光部分の境目のラインにわずかにギザが確認された。

【0080】◎：現像残りが全くなく、シャープなパターンを得ることができた。

【0081】〈ポストバーク工程〉現像工程で得られた、露光硬化された乾燥塗膜のパターンが形成されている基板を熱風乾燥機にて 150℃で 30 分間加熱し、パターン化された塗膜の硬化を行い、プリント配線板を得た。

〔プリント配線板の性能評価〕上記工程で得られたプリント配線板について以下の評価を行った。

【0082】—解像性評価—

10

20

30

40

50

線幅及び線間が共に $40\mu\text{m}$ の同心円で構成されるマスクパターンによって形成されるソルダーレジストのパターンの形成状態を観察した。

【0083】解像性の評価方法は次の通りである。

【0084】×：パターンが形成されなかった。

【0085】○：パターンは形成されるが、その一部がわずかに欠損していた。

【0086】◎：シャープなパターンを得ることができた。

【0087】－はんだ耐熱性評価－

フラックスとして LONCO 3355-11 (ロンドンケミカル (株) 製の水溶性フラックス) を用い、まずテストピースにフラックスを塗布し、次いでこれを 260°C の熔融はんだ浴に 15 秒間浸漬し、その後水洗した。このサイクルを 3 回おこなった後の表面白化の程度を観察した。その後クロスカットによるセロハン粘着テープ剥離試験を JIS D 0202 に準拠して行い、密着状態を観察した。

【0088】表面白化の評価方法は次の通りである。

【0089】×：著しく白化した。

【0090】○：僅かに白化が認められた。

【0091】◎：異常を生じなかった。

【0092】また密着性の評価方法は次の通りである。

【0093】×：クロスカット試験をするまでもなく、レジストの膨れ又は剥離を生じた。

【0094】○：テープ剥離時にクロスカット部分に一部剥離を生じた。

【0095】◎：クロスカット部分の剥離を生じなかった。

【0096】－鉛筆硬度評価－

鉛筆硬度は、三菱ハイユニ (三菱鉛筆 (株) 製) を用いて、JIS K 5400 に準拠して測定して評価し *

* た。

【0097】－耐溶剤性評価－

室温において 1 時間、イソプロピルアルコール及び 1, 1, 1-トリクロロエタン中に浸漬し、基板を観察して評価した。

【0098】耐溶剤性の評価方法は次の通りである。

【0099】◎：異常を生じないもの。

【0100】○：僅かに変化が見られるもの。

【0101】×：塗膜に剥がれが見られるもの。

10 【0102】－耐酸性評価－

室温において 1 時間、 $10\text{wt}\%$ の塩酸に浸漬し、基板を観察して評価した。

【0103】耐酸性の評価方法は次の通りである。

【0104】◎：異常を生じないもの。

【0105】○：僅かに変化が見られるもの。

【0106】×：塗膜に剥がれが見られるもの。

【0107】－耐電蝕性評価－

テストピースに代えて、IPC B-25 のくし型電極 B クーポンを用い、上記の条件で評価基板を作製し、くし電極に DC 100V のバイアス電圧を印加し、 40°C 、 $90\%\text{R. H.}$ の条件下にて 500 時間後のマイグレーションの有無を確認して評価した。

20

【0108】耐電蝕性の評価方法は次の通りである。

【0109】◎：全くマイグレーションが確認できないもの。

【0110】○：ほんの僅かにマイグレーションが確認できるもの。

【0111】×：マイグレーションが発生しているもの。以上の結果を表 1、2 に示す。

30

【0112】

【表 1】

[illegible]

圖中要義

40

40

40

50

(C) 1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物、(D) 光重合開始剤、及び(E) 水を含んで成り水又は希アルカリ水溶液で現像可能であるため、感光性樹脂(A)を用いて他の成分を水もしくは水と水性有機溶媒等との混合溶媒中に溶解、乳化又は分散させることができ水性化可能なものであり、この感光性樹脂

組成物を露光硬化させた後に非露光部分を水又は希アルカリ溶液で除去することができるものであって、現像時に有機溶剤を使用する必要がなく、また感光性樹脂組成物を基材へ塗布した後予備乾燥皮膜を形成する過程において、感光性樹脂組成物からの有機溶剤の揮発を抑制することができ、有機溶剤に起因する労働安全性、環境汚染、火災等の問題を低減することができるものである。またこの感光性樹脂組成物の光重合反応により生成する硬化皮膜は皮膜硬度が高く、基材に対する密着性を良好なものとする事ができる。また、熱硬化性成分として*10

*のエポキシ化合物(C)を含むものであって、露光、現像後に形成された硬化皮膜をポストバークすることにより、耐薬品性、耐溶剤性、耐酸性、耐電蝕性に優れ、かつ高い硬度のものとする事ができるものである。

【0117】また本発明の請求項2に記載の感光性樹脂組成物は、請求項1の構成に加えて、(F)光重合可能なエチレン性不飽和単量体を含むため、本発明の感光性樹脂組成物の光反応性を高めることができるものである。